

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/13777

28.10.03

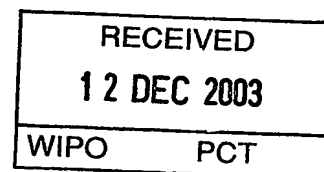
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月21日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-360614  
[ST. 10/C]: [JP 2003-360614]

出 願 人  
Applicant(s): 本田技研工業株式会社

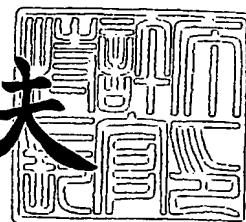


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PSF70851HT  
【提出日】 平成15年10月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 8/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
    【氏名】 満田 直樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
    【氏名】 新海 洋  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005326  
    【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100077805  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 佐藤 辰彦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077665  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 千葉 剛宏  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-364579  
    【出願日】 平成14年12月17日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 015174  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9711295

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

触媒層を備える 1 対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、

該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性支持層とにより被覆されており、該接着性支持層は該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する膜－電極構造体の製造方法であって、

高分子電解質溶液から固体高分子電解質膜を形成する工程と、

該固体高分子電解質膜の該接着性支持層により被覆される部分に、表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が  $3 \sim 20 \mu m$  の範囲にある凹凸を形成する工程と、

シート状支持体上に接着剤を塗布し、乾燥させて該接着性支持層を形成する工程と、

該固体高分子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、該シート状支持体上に形成された接着性支持層を、加熱下に押圧して接合する工程とを備えることを特徴とする膜－電極構造体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】膜一電極構造体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜一電極構造体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されている。また、一部では前記燃料電池が実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる膜一電極構造体として、従来、図4に示すものが知られている（例えば特許文献1参照）。

【0004】

図4に示す膜一電極構造体12は、高分子電解質膜2と、高分子電解質膜2を挟持する1対の触媒層3、4と、両触媒層3、4の上に積層された1対の拡散層5、6とからなる。膜一電極構造体12では、触媒層3、4と、拡散層5、6とが、高分子電解質膜2と同一の大きさに形成されており、各層3、4、5、6の外周縁が高分子電解質膜2の外周縁に一致するように積層されている。

【0005】

膜一電極構造体12では、拡散層5を介して触媒層3に水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると、触媒層3で生成するプロトンが高分子電解質膜2を介して、前記酸素極側の触媒層4に移動する。触媒層4では、拡散層6を介して空気、酸素等の酸化性ガスが導入されており、前記プロトンが酸素及び電子と反応して水を生成する。従って、両触媒層3、4を導線を介して接続することにより、膜一電極構造体12を燃料電池として用いることができる。

【0006】

ところが、図4に示すように、触媒層3、4と、拡散層5、6との外周縁が高分子電解質膜2の外周縁に一致するように積層されていると、各拡散層5、6に供給されたガスが高分子電解質膜2の外周縁から反対側に回り込み、互いに混合するとの問題がある。また、触媒層3、4の外周縁同士的位置が近いために、両触媒層3、4が電氣的に短絡する虞があるという問題もある。

【0007】

前記問題を解決するために、図5に示すように、高分子電解質膜2を触媒層3、4、拡散層5、6よりも大きく形成し、触媒層3、4、拡散層5、6の外周縁が高分子電解質膜2の外周縁よりも内周側に位置するようにして積層した膜一電極構造体13が提案されている（例えば特許文献2参照）。

【0008】

前記構成の膜一電極構造体13によれば、各拡散層5、6に供給されたガスを、高分子電解質膜2の触媒層3、4、拡散層5、6の外周縁から露出する部分により遮蔽して、その混合を防止することができる。また、高分子電解質膜2の前記露出する部分により、両触媒層3、4の電氣的短絡を防止することができる。

【0009】

しかし、膜一電極構造体13を用いる燃料電池において、出力を向上するために高分子電解質膜2の膜厚を薄くすると、高分子電解質膜2の機械的強度が低下し、触媒層3、4、拡散層5、6の外周縁から露出する部分が破損しやすくなる。そこで、本出願人により、図1、図2に示すように、一方の触媒層4の外周側全周に亘って高分子電解質膜に接着

して支持する接着性支持層 9 を設け、触媒層 4 と、接着性支持層 9 とにより高分子電解質膜 2 を被覆するようにした膜-電極構造体 1 a, 1 b が提案されている（特許文献 3 参照）。

#### 【0010】

膜-電極構造体 1 a, 1 b では、接着性支持層 9 により、触媒層 3, 4 と、拡散層 5, 6 との外周縁から外方に延在する高分子電解質膜 2 が保護され、破損を防止することが期待される。また、膜-電極構造体 1 a, 1 b では、触媒層 4 と接着性支持層 9 とを被覆する拡散層 6 を形成することにより、前記高分子電解質膜 2 を保護する作用をさらに補強することができる。と期待される。

#### 【0011】

膜-電極構造体 1 a, 1 b は、例えば、触媒層 3 が形成された拡散層 5 と、触媒層 4 が形成され、触媒層 4 の外周側に全周に亘って接着性支持層 9 が形成された拡散層 6 とを、それぞれ触媒層 3, 4 を備える側で高分子電解質膜 2 に積層し、ホットプレスする方法により製造される。

#### 【0012】

しかしながら、前記方法により製造された燃料電池は、運転中に高温、高湿の環境に曝されると、該接着性支持層 9 が高分子電解質膜 2 から剥離してしまい、高分子電解質膜 2 を保護する効果が十分に得られないことがある。

【特許文献 1】 米国特許第 5 176 966 号明細書

【特許文献 2】 特開 2000-223136 号公報

【特許文献 3】 特開 2003-68323 号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

本発明は、かかる不都合を解消して、燃料電池運転中の高温、高湿環境下においても接着性支持層が固体高分子電解質膜から剥離することのない膜-電極構造体の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

かかる目的を達成するために、本発明の膜-電極構造体の製造方法は、触媒層を備える 1 対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性支持層とにより被覆されており、該接着性支持層は該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する膜-電極構造体の製造方法であって、高分子電解質溶液から固体高分子電解質膜を形成する工程と、該固体高分子電解質膜の該接着性支持層により被覆される部分に、表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が  $3 \sim 20 \mu m$  の範囲にある凹凸を形成する工程と、シート状支持体上に接着剤を塗布し、乾燥させて該接着性支持層を形成する工程と、該固体高分子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、該シート状支持体上に形成された接着性支持層を、加熱下に押圧して接合する工程とを備えることを特徴とする。

#### 【0015】

本発明の製造方法によれば、前記固体高分子電解質膜は、前記接着性支持層により被覆される部分に予め表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が  $3 \sim 20 \mu m$  の範囲にある凹凸が形成されており、前記接着性支持層は、該固体高分子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、加熱下に押圧することにより接合される。この結果、前記接着性支持層は、前記凹凸を備える前記固体高分子電解質膜との間で強固な接着力を得ることができ、燃料電池運転中の高温、高湿の環境下に曝されても剥離することがない。従って、前記触媒層の外周縁から外方に延在する前記固体高分子電解質膜が前記接着性支持層により保護され、その破損を防止することができる。

#### 【0016】

前記凹凸は、一般に「シボ（皺）」と呼ばれる微小な凹凸であり、例えば、該凹凸と同一の表面粗さを備える金型を前記固体高分子膜に押圧することにより形成することができる。前記凹凸は、前記  $R_{max}$  が  $3\ \mu\text{m}$  未満では、前記固体高分子電解質膜と前記接着性支持層との間の接着力を強固にする効果が得られない。また、前記  $R_{max}$  が  $20\ \mu\text{m}$  を超えると、前記固体高分子電解質膜と前記接着性支持層との間で十分な密着性が得られず、却って接着力が低下する。

#### 【0017】

また、前記接着性支持層は、カーボンペーパー等からなる拡散層を前記シート状支持体として、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤を該シート状支持体上に塗布し、乾燥させることにより形成することができる。前記接着性支持層は、前記接着剤により形成されることにより、前記固体高分子電解質膜と前記接着性支持層との間で強固な接着力を得ることができる。前記接着性支持層は、前記固体高分子電解質膜の一方の面にのみ設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1、2は本実施形態の製造方法により得られる膜-電極構造体の構成例を示す説明的断面図であり、図3は接着性支持層の接着強度と該接着性支持層の端縁部近傍における応力集中との試験に用いる膜-電極構造体の構成を示す説明的断面図である。

#### 【0019】

図1に示すように、本実施形態の膜-電極構造体1aは、固体高分子電解質膜2と、固体高分子電解質膜2を挟持する1対の触媒層3、4と、両触媒層3、4の上に積層された1対の拡散層5、6とからなる。膜-電極構造体1aでは、触媒層3と拡散層5とにより電極7が形成されており、触媒層4と拡散層6とにより電極8が形成されている。

#### 【0020】

前記固体高分子電解質膜2は触媒層3、4よりも大きく形成されており、触媒層3、4は固体高分子電解質膜2の外周縁よりも、内周側に位置するように積層されている。そして、固体高分子電解質膜2の一方の面は、触媒層4と、触媒層4の外周側に全周に亘って設けられ固体高分子電解質膜2に接着されて支持する接着性支持層9により被覆されており、触媒層4と接着性支持層9とは、拡散層6により被覆されている。また、固体高分子電解質膜2の他方の面は、触媒層3の外周側から外方に延在する部分が露出されている。

#### 【0021】

膜-電極構造体1aでは、触媒層3は触媒層4よりも大きく形成されており、触媒層4の外周縁は、固体高分子電解質膜2を挟んで、触媒層3の外周縁よりも内周側に位置している。しかし、図2に示す膜-電極構造体1bのように、触媒層4が触媒層3よりも大きく形成されていて、触媒層3の外周縁が、固体高分子電解質膜2を挟んで、触媒層4の外周縁よりも内周側に位置するようにしてもよい。

#### 【0022】

本実施形態では、前記膜-電極構造体1a、1bを次のようにして製造する。

#### 【0023】

まず、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュボン社製ナフィオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン化合物等の有機溶媒溶液から、キャスト法により固体高分子電解質膜2を形成する。固体高分子電解質膜2は、例えば  $50\ \mu\text{m}$  の乾燥膜厚を備えている。

#### 【0024】

次に、固体高分子電解質膜2の触媒層4が形成される側の、触媒層4が形成される領域の外周側の全周に亘る接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が  $5\sim 50\ \mu\text{m}$  の範囲にある金型を、加熱下に押圧する。この結果、前記金型の表面形状が転写され、固体高分子電解質膜2の接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が  $3\sim 20\ \mu\text{m}$  の範囲にある凹凸が形成される。

## 【0025】

次に、カーボンブラックに白金粒子を担持させた触媒粒子を、前記高分子電解質溶液からなるイオン導伝性バインダーに均一に分散させることにより触媒ペーストを調製する。

## 【0026】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子との混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層 5, 6 を形成する。このとき、拡散層 5 は固体高分子電解質膜 2 の外周縁の内周側に納まる大きさとし、拡散層 6 は固体高分子電解質膜 2 と同一の大きさとする。

## 【0027】

次に、拡散層 5 の下地層上に全面に亘って、前記触媒ペーストを塗布し、乾燥させることにより触媒層 3 を形成する。一方、拡散層 6 には、触媒層 4 の外周側となる部分の全周に亘って、接着剤を塗布し、接着性支持層 9 を形成する。そして、接着性支持層 9 の内周側に、前記触媒ペーストを塗布し、乾燥させることにより触媒層 4 を形成する。

## 【0028】

このとき、膜一電極構造体 1 a では触媒層 4 が触媒層 3 の外周縁の内周側に納まる大きさとする。また、膜一電極構造体 1 b では触媒層 3 が触媒層 4 の外周縁の内周側に納まる大きさとする。

## 【0029】

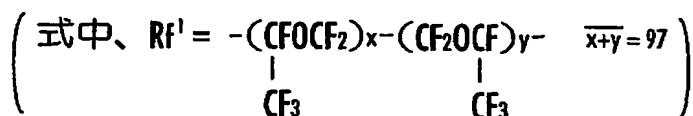
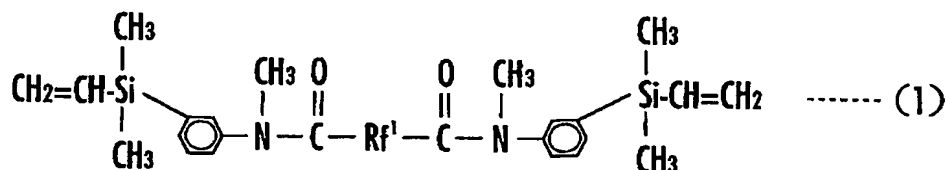
前記接着剤としては、分子構造中にフッ素原子を有するものを用いることができる。前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも 2 個のアルケニル基を備える分子とを含み、前記アルケニル基が前記ポリシロキサン化合物と架橋することにより硬化するものが好ましい。

## 【0030】

このような接着剤として、例えば、次式 (1) で示されるポリマー (粘度 4.4 Pa・s、平均分子量 16500、ビニル基量 0.012 モル/100 g) 100 重量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン (鐘淵化学工業株式会社製、商品名: CR-100) 4 重量部、可塑剤 (出光石油化学株式会社製、商品名: PAO-5010) 8 重量部、ヒュームドシリカ (日本シリカ工業株式会社製) 12 重量部、オルガノシラン (信越化学工業株式会社製、商品名: KBM-303) 3 重量部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス (1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン) 白金触媒を白金が次式 (1) で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して  $5 \times 10^{-4}$  当量となるように添加したものを挙げることができる。

## 【0031】

【化 1】



または、前記接着剤として、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) ポリシロキサン (粘度 1.0 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量 1.0 重量%) 100 重量部、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルハイドロジェンシロシキ (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) ポリシ

ロキサン（粘度 0.01 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量 0.5 重量%）3.5 重量部、フェロセン 0.01 重量部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒を、白金が分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3,3,3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサンに対して重量比で 5 ppm となるように添加したものを挙げることもできる。

#### 【0032】

次に、固体高分子電解質膜 2 を、触媒層 3 が形成された拡散層 5 と、触媒層 4 が形成され、触媒層 4 の外周側に全周に亘って接着性支持層 9 が形成された拡散層 6 とを、それぞれ触媒層 3, 4 を備える側で高分子電解質膜 2 に積層して、加熱下に押圧する。この結果、固体高分子電解質膜 2 に触媒層 3, 4 が接合されて一体化し、膜-電極構造体 1a, 1b を得ることができる。

#### 【0033】

尚、触媒層 3, 4 は、フッ素系離型フィルム等のシート状支持体上に塗布し、乾燥させて形成したものを触媒層 3, 4 の側で固体高分子電解質膜 2 に積層して、加熱下に押圧し、該シート状支持体側から固体高分子電解質膜 2 に転写して接合するようにしてもよい。この場合には、触媒層 3, 4 が接合された固体高分子電解質膜 2 に拡散層 5 と、接着性支持層 9 が形成された拡散層 6 とを積層し、加熱下に押圧することにより、全体を一体化して、膜-電極構造体 1a, 1b とする。

#### 【0034】

また、図 1, 2 では、触媒層 4 の端縁と接着性支持層 9 の端縁とが密着して形成されているが、接着性支持層 9 は触媒層 4 の外周側に全周に亘って形成されていればよく、触媒層 4 の端縁と接着性支持層 9 の端縁との間に間隙が設けられていてもよい。また、図 1, 2 では、接着性支持層 9 が設けられている面と反対側の面では、触媒層 3 の上に同一の大きさの拡散層 5 が積層されているが、拡散層 5 は触媒層 3 より大きく、例えば固体高分子電解質膜 2 と同一の大きさを備えていてもよい。

#### 【0035】

さらに、図 1, 2 では、固体高分子電解質膜 2 の一方の面のみが、触媒層 4 と接着性支持層 9 とにより被覆されているが、他方の面についても触媒層 3 の外周側に全周に亘って接着性支持層 9 を形成し、触媒層 3 と接着性支持層 9 とにより被覆するようにしてもよい。この場合、接着性支持層 9 は、触媒層 3 の外周縁から外方に延在する固体高分子電解質膜 2 の少なくとも一部を被覆していればよく、全体を被覆する必要はない。また、この場合、固体高分子電解質膜 2 は、触媒層 3 が形成される領域の外周側の全周に亘って、表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が 3 ~ 20  $\mu m$  の範囲にある凹凸（図示せず）が設けられている。

#### 【0036】

膜-電極構造体 1a, 1b では、電極 7 を燃料極（アノード）として拡散層 5 を介して触媒層 3 に水素、メタノール等の還元性ガスを導入する一方、電極 8 を酸素極（カソード）として拡散層 6 を介して触媒層 4 に空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極（電極 7）側では、触媒層 3 に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトン及び電子が生成し、前記プロトンは固体高分子電解質膜 2 を介して、前記酸素極（電極 8）側の触媒層 4 に移動する。そして、前記プロトンは、触媒層 4 に含まれる触媒の作用により、触媒層 4 に導入される前記酸化性ガス及び電子と反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより、前記燃料極で生成した電子を前記酸素極に送る回路が形成され、電流を取り出すことができ、膜-電極構造体 1a, 1b を燃料電池として用いることができる。

#### 【0037】

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

#### 【実施例 1】

#### 【0038】

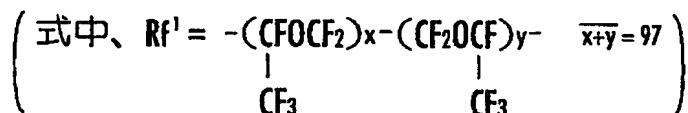
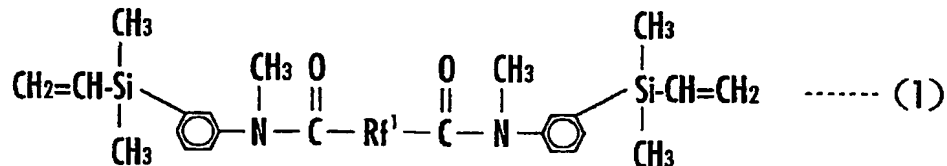
本実施例では、まず、次式（1）で示されるポリマー（粘度 4.4 Pa・s、平均分子



量16500、ビニル基量0.012モル/100g) 100重量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン(鐘淵化学工業株式会社製、商品名:CR-100) 4重量部、可塑剤(出光石油化学株式会社製、商品名:PAO-5010) 8重量部、ヒュームドシリカ(日本シリカ工業株式会社製) 12重量部、オルガノシラン(信越化学工業株式会社製、商品名:KBM-303) 3重量部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金触媒のキシレン溶液( $8.3 \times 10^{-5}$ モル/ $\mu$ l)を、白金が式(1)で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して $5 \times 10^{-4}$ 当量となるように添加して、接着剤を調製した。

【0039】

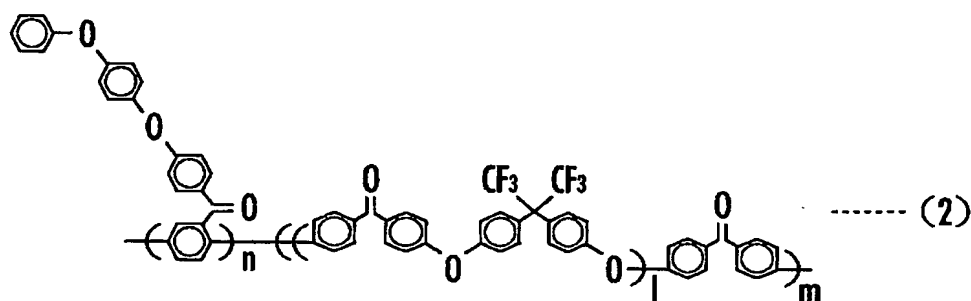
【化2】



次に、次式(2)で示されるポリアリーレン化合物に濃硫酸を加え、スルホン化ポリアリーレン化合物を調製した。

【0040】

【化3】



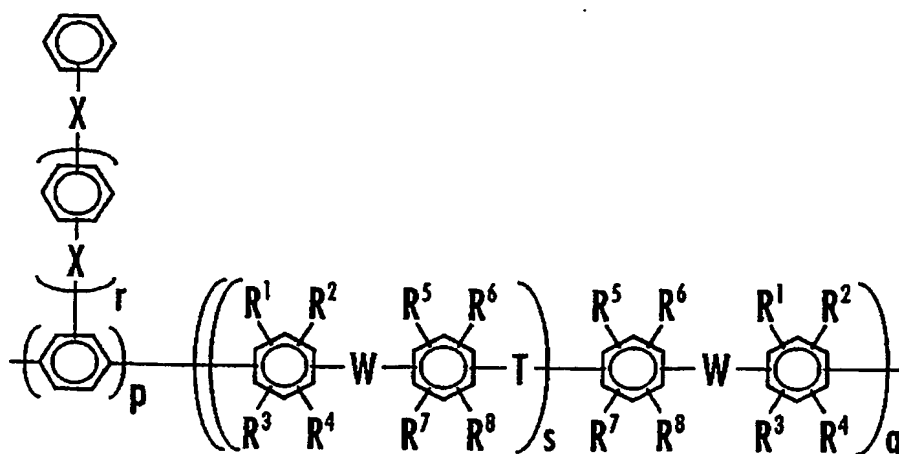
式(2)において、 $n:m=0.5\sim100:99.5\sim0$ であり、 $l$ は1以上の整数である。

【0041】

尚、本明細書では、「スルホン化ポリアリーレン化合物」とは、次式の構成を備えるポリマーのスルホン化物を意味する。

【0042】

【化4】



(式中、 $-X-$ は単結合、 $-O-$ または $-CO-$ であり、 $-W-$ は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_x-$  (ここで  $x$  は1~10の整数である) または $-C(CF_3)_2-$ であり、 $-T-$ は $-(CH_2)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ であり、 $R^1 \sim R^8$ はフッ素原子、水素原子、アルキル基、アリール基またはアリル基であって互いに同一でも異なってもよく、 $p$ は0.5~100であり、 $q$ は99.5~0であり、 $r$ は0~10の整数であり、 $s$ は1~100の整数である。)

式(2)で示されるポリアリーレン化合物は、次のようにして調製した。

## 【0043】

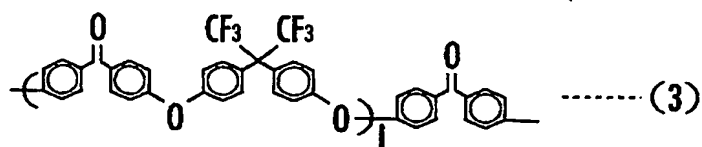
まず、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF) 67.3重量部、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン 53.5重量部、炭酸カリウム 34.6重量部を、N, N-ジメチルアセトアミドとトルエンとの混合溶媒中、窒素雰囲気下で加熱し、攪拌しながら130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させて系外に除去しながら、水の生成が殆ど認められなくなるまで反応させた後、反応温度を徐々に150℃まで上げてトルエンを除去した。150℃で10時間反応を続けた後、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン 3.3重量部を加え、さらに5時間反応した。

## 【0044】

得られた反応液を冷却後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過して除去し、濾液をメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収して乾燥後、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿し、次式(3)で示されるオリゴマーを得た(収率93%)。式(3)中、1の平均値は18.9であった。

## 【0045】

## 【化5】



次に、式(3)で示されるオリゴマー 28.4重量部、2, 5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン 29.2重量部、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 1.37重量部、ヨウ化ナトリウム 1.36重量部、トリフェニ

ルホスフィン 7.34 重量部、亜鉛末 11.0 重量部をフラスコに取り、乾燥窒素置換した。次に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、80℃に加熱して攪拌下に4時間重合を行った。重合溶液をテトラヒドロフランで希釈し、塩酸/メタノールで凝固させ回収した。回収物に対してメタノール洗浄を繰り返し、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿して精製し、濾集したポリマーを真空乾燥して、式(2)で示されるポリアリーレン化合物を得た(収率96%)。

#### 【0046】

次に、次式(2)で示されるポリアリーレン化合物のスルホン化は、該ポリアリーレン化合物に96%硫酸を加え、窒素気流下に24時間攪拌することにより行った。得られた溶液を大量のイオン交換水中に注ぎ入れてポリマーを沈殿させ、洗浄水のpHが5になるまでポリマーの洗浄をくり返した後、乾燥して、イオン交換容量2.0 meq/gのスルホン化ポリアリーレン化合物を得た(収率96%)。

#### 【0047】

次に、前記スルホン化ポリアリーレン化合物をN-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製し、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜して、オープンにて80℃の温度で2時間乾燥することにより、乾燥膜厚50 μmの固体高分子電解質膜2を調製した。得られた固体高分子電解質膜2は、蒸留水中に24時間浸漬して、不純物を除去したのち、乾燥した。

#### 【0048】

次に、固体高分子電解質膜2の触媒層4が形成される側の、触媒層4が形成される領域の外周側の全周に亘る接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大高さR<sub>max</sub>が5~50 μmの範囲にある「シボ」を備える金型を、40℃、10 MPaで10分間プレスした。この結果、前記金型の「シボ」の形状が転写され、固体高分子電解質膜2の接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大高さR<sub>max</sub>が3~20 μmの範囲にある凹凸(図示せず)が形成された。

#### 【0049】

次に、カーボンブラック(ファーンズブラック)に白金粒子を、カーボンブラック:白金=1:1の重量比で担持させて触媒粒子を調製した。次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物(例えば、デュボン社製ナフィオン(商品名))溶液に、触媒粒子:バインダー=1:1の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製した。

#### 【0050】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子とを4:6の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層5, 6を形成した。尚、拡散層5は固体高分子電解質膜2の外周縁の内周側に納まる大きさとし、拡散層6は固体高分子電解質膜2と同一の大きさとした。

#### 【0051】

次に、拡散層5の下地層上に全面に亘って、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が0.5 mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布し、60℃で10分間加熱した後、減圧下に120℃で15分間加熱して、乾燥させることにより触媒層3を形成した。

#### 【0052】

次に、拡散層6の触媒層4の外周側となる部分の全周に亘って、スクリーン印刷により前記接着剤を塗布し、接着性支持層9を形成した。次に、拡散層6に形成された接着性支持層9の内周側に、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が0.5 mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布し、60℃で10分間加熱した後、減圧下に120℃で15分間加熱して、乾燥させることにより触媒層4を形成した。触媒層4は、触媒層3の外周縁の内周側に納まる大きさとした。

#### 【0053】

次に、固体高分子電解質膜2を触媒層3, 4で挟持し、150℃、2.5 MPaで15

分間のホットプレスを行うことにより一体化し、図1示の膜－電極構造体1aを製造した。

#### 【0054】

次に、接着性支持層9の接着強度と、接着性支持層9の端縁部近傍における固体高分子電解質膜2の応力集中との試験に用いるために、図3に示す膜－電極構造体11を製造した。膜－電極構造体11は、次の点を除いて、膜－電極構造体1aと全く同一の構成を備えている。

- (1) 拡散層5が触媒層3の外周縁から外方に延在されている点。
- (2) 固体高分子電解質膜2と拡散層6とが接着性支持層9の外周縁から外方に延在されている点。
- (3) 触媒層4と接着性支持層9との間に間隙10が設けられている点。

#### 【0055】

次に、膜－電極構造体11を、23℃、相対湿度30%の環境下に100時間放置した後、拡散層5のカーボンペーパーのみを剥離し、図3の断面方向に沿って、1cm幅の短冊状に裁断して試験片を作成した。膜－電極構造体11は、前述のように、固体高分子電解質膜2と拡散層6とが接着性支持層9の外周縁から外方に延在されている。従って、前記試験片は、固体高分子電解質膜2と拡散層6との端部を把持して互いに離反する方向に引張る操作を行うために都合のよい構造となる。また、膜－電極構造体11では、前述のように触媒層4と接着性支持層9との間に間隙10が設けられているので、前記試験片を前記のように引張ったときに、触媒層4に関わりなく、接着性支持層9のみの剥離強度を測定することができる。

#### 【0056】

次に、前記試験片の接着性支持層9の外周縁から外方に延在された固体高分子電解質膜2と拡散層6との端部を把持し、互いに離反する方向に1mm/秒の速度で引張り、接着性支持層9が剥離しつつあるときの荷重を剥離強度として測定した。測定は、試験片5個について行い、その平均値を求めて剥離強度とした。結果を表1に示す。

#### 【0057】

##### 〔比較例1〕

本比較例では、固体高分子電解質膜2の接着性支持層9が形成される領域に、前記凹凸を全く形成しなかった以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜－電極構造体1aと、図3に示す膜－電極構造体11とを製造し、実施例1と全く同一にして接着性支持層9の剥離強度(gf/cm)を求めた。結果を表1に示す。

#### 【0058】

【表1】

	実施例1	比較例1
剥離強度	208	158

表1から、固体高分子電解質膜2の接着性支持層9が形成される領域に前記凹凸を形成した膜－電極構造体11（実施例1）は、前記凹凸を全く形成しなかった膜－電極構造体11（比較例1）に比較して、剥離強度が約30%高くなっていることが明らかである。従って、実施例1の膜－電極構造体11によれば、固体高分子電解質膜2と接着性支持層9との間で強固な接着力を得ることができることが明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0059】

【図1】 本発明の膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図2】 本発明の膜－電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

【図3】 接着性支持層の接着強度と該接着性支持層の端縁部近傍における応力集中と

の試験に用いる膜－電極構造体の構成を示す説明的断面図。

【図 4】従来の膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

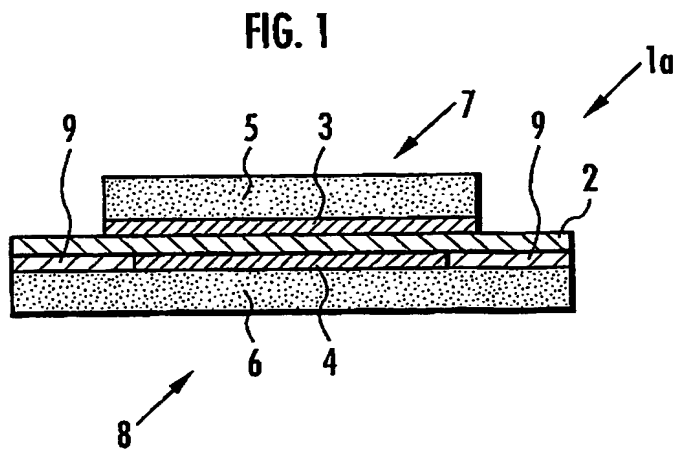
【図 5】従来の膜－電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

【符号の説明】

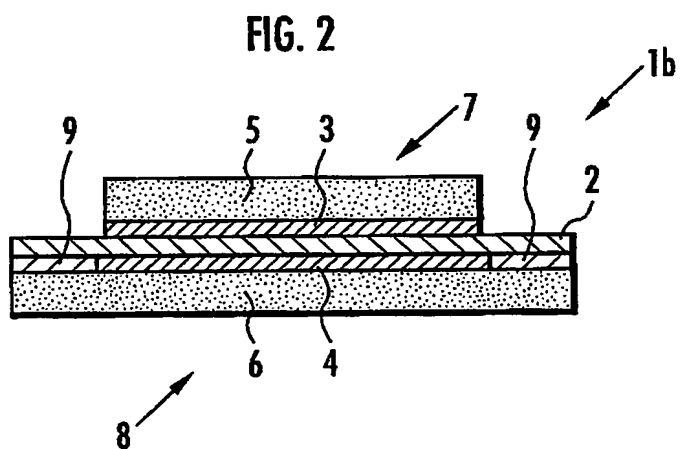
【 0 0 6 0 】

1 a, 1 b …膜－電極構造体、 2 …固体高分子電解質膜、 3, 4 …触媒層、 6 …  
シート状支持体（拡散層）、 9 …接着性支持層。

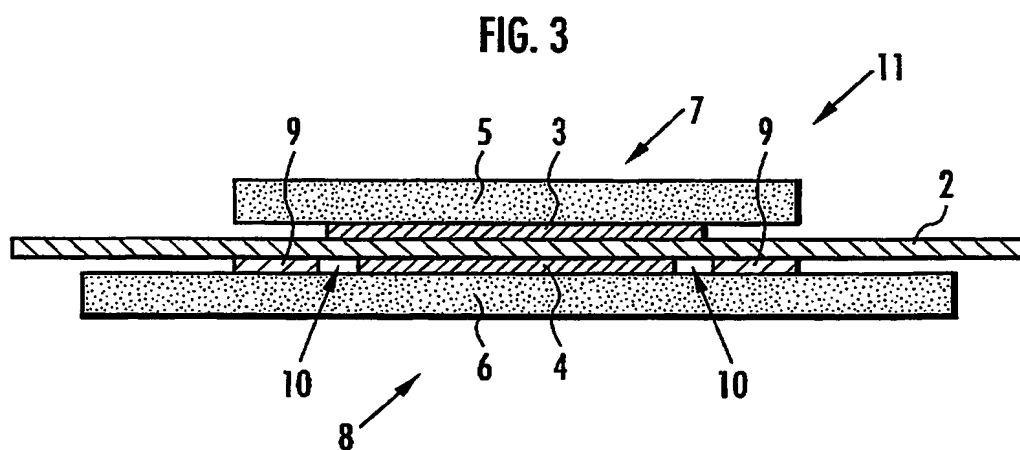
【書類名】 図面  
【図 1】



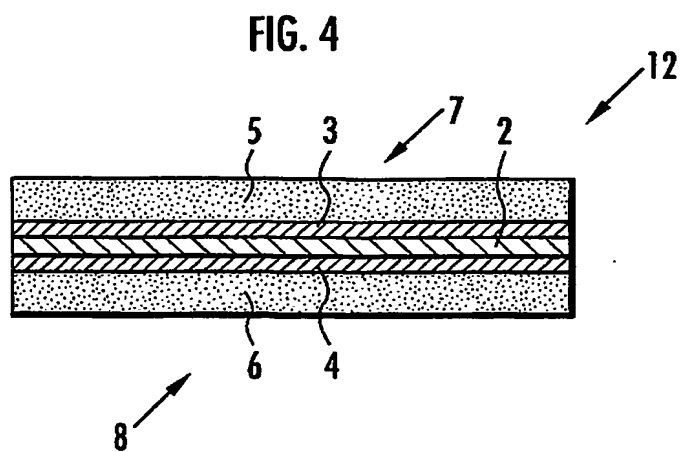
【図 2】



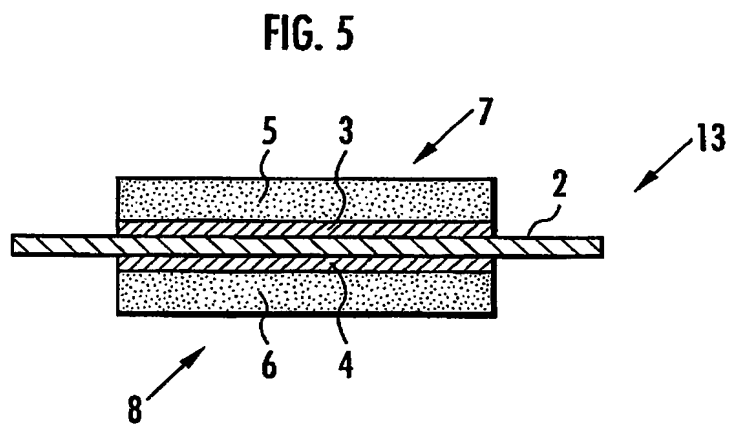
【図 3】



【図 4】



【図 5】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 燃料電池運転中の高温、高湿環境下においても接着性支持層が固体高分子電解質膜から剥離することのない膜-電極構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 1 対の電極の触媒層 3, 4 により挟持された固体高分子電解質膜 2 を備え、触媒層 3, 4 は高分子電解質膜 2 の内周側に位置し、高分子電解質膜 2 の少なくとも一方の面が、触媒層 4 と接着性支持層 9 とにより被覆されている膜-電極構造体 1 a, 1 b を製造する。高分子電解質溶液から高分子電解質膜 2 を形成する。高分子電解質膜 2 の接着性支持層 9 により被覆される部分に、表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が  $3 \sim 20 \mu m$  の凹凸を形成する。シート状支持体 6 上に、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤を塗布し、乾燥させて接着性支持層 9 を形成する。高分子電解質膜 2 の該凹凸が形成された部分に、シート状支持体 6 上に形成された接着性支持層 9 を、加熱下に押圧して接合する。

【選択図】 図 1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-360614
受付番号	50301744721
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月24日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目1番1号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100077805
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木二丁目1番1号 新宿メイン ズタワー16階 創成国際特許事務所
【氏名又は名称】	佐藤 辰彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100077665
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木2丁目1番1号 新宿メイン ズタワー16階 桐朋国際特許法律事務所
【氏名又は名称】	千葉 剛宏

特願 2003-360614

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社